



## Open Archive TOULOUSE Archive Ouverte (OATAO)

OATAO is an open access repository that collects the work of Toulouse researchers and makes it freely available over the web where possible.

This is an author-deposited version published in : <http://oatao.univ-toulouse.fr/>  
Eprints ID : 10914

**To cite this version** : Straubhaar, Benjamin and Prat, Marc Transfert d'eau en milieu poreux mince hydrophobe. Application aux couches de diffusion des piles à combustibles à membrane. (2013) In: 21ème Congrès Français de Mécanique, 26 August 2013 - 30 August 2013 (Bordeaux, France)

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository administrator: [staff-oatao@listes-diff.inp-toulouse.fr](mailto:staff-oatao@listes-diff.inp-toulouse.fr)

# Transfert d'eau en milieu poreux mince hydrophobe. Application aux couches de diffusion des piles à combustibles à membrane.

B. Straubhaar<sup>a,b</sup>, M. Prat<sup>a,b</sup>

a. INPT, UPS, IMFT (Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse), Université de Toulouse, Allée  
Camille Soula, F-31400 TOULOUSE, FRANCE

b. CNRS, IMFT, F-31400 TOULOUSE, FRANCE

## Résumé :

*Nous discutons différents scénarios d'invasion d'une couche mince poreuse hydrophobe par de l'eau en relation avec le problème de la gestion de l'eau dans les piles à combustible de type PEMFC. L'étude est effectuée à partir de simulations numériques sur réseau de pores bidimensionnel. Nous commençons par caractériser les conditions permettant un transfert de l'eau uniquement en phase vapeur. Lorsque ces conditions ne sont pas remplies, nous étudions l'envahissement partiel de la couche par l'eau liquide en présence d'évaporation. Enfin, nous discutons l'effet possible de la condensation lorsque il existe un écart de température non négligeable entre l'entrée et la sortie de la couche mince.*

## Abstract :

*We study various scenarios of invasion of a thin hydrophobic porous layer by liquid water in relation with the water management problem in membrane fuel cells. The study is based on two-dimensional pore network simulations. First, we characterize the conditions allowing the water transfer in vapour phase through the porous layer. When these conditions are not met, we simulate the partial invasion of the porous layer in the presence of evaporation. Finally, we discuss the possible effect of condensation when there exists a noticeable temperature difference across the porous layer.*

**Mots clefs :** Couche poreuse mince, réseau de pores, écoulement eau-air, PEMFC

## 1 Introduction

Nous nous intéressons au transfert d'eau dans une couche mince hydrophobe représentative de la couche de diffusion coté cathode des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC), voir par exemple [1] pour les détails sur cette technologie. Comme cela est illustré sur la figure 1, la couche de diffusion (gas diffusion layer ou GDL en anglais) côté cathode est située entre la couche active où de l'eau est produite et la plaque bipolaire portant les canaux alimentant la pile en oxygène (pur ou contenu dans l'air). La couche de diffusion a plusieurs fonctions, [1]. Elle permet notamment une alimentation plus uniforme en gaz de la couche active et doit aussi permettre l'évacuation de l'eau vers les canaux de la plaque bipolaire. Elle est ainsi un composant très important dans la problématique clé de la gestion de l'eau qui vise au compromis optimal entre une humidification satisfaisante de la membrane (de façon à assurer une bonne conductivité protonique) et une évacuation de l'eau en excès jusqu'au canaux en gênant le moins possible le transfert de l'oxygène entre les canaux et la couche active à travers la GDL. L'étude du transfert d'eau dans la GDL est donc un aspect essentiel dans la perspective d'améliorer les performances et la durabilité de cette technologie. En se limitant ici uniquement aux aspects phénoménologie et modélisation, on peut distinguer plusieurs approches. Un premier point concerne les mécanismes du transfert d'eau. Certains auteurs, voir par exemple [2], concluent à partir d'une étude expérimentale que le transfert se fait essentiellement en phase vapeur avec éventuellement condensation coté plaque bipolaire. Toutefois, cette étude ne permet pas de différencier différentes zones

le long des canaux de la plaque bipolaire. D'autres considèrent au contraire un transfert purement en phase liquide à travers la GDL, voir par exemple [3]. Quand le transfert est considéré comme s'opérant en phase liquide, beaucoup d'auteurs s'appuient sur le modèle diphasique classique en milieu poreux basé sur les équations de Darcy généralisées et le concept de pression capillaire macroscopique (courbe de rétention), voir par exemple [3] parmi beaucoup d'autres. Le bien-fondé de l'utilisation de ce modèle pour la GDL est cependant contestable en raison de la nature ultra-mince de la GDL. Mesurée en taille moyenne de pores, une GDL est en effet typiquement épaisse de moins d'une dizaine de taille de pores. Les conditions de séparation d'échelle ne sont donc pas assurées et on peut s'attendre à obtenir des résultats très approximatifs à partir de ce modèle. De plus, comme cela est discuté dans [5], le régime d'invasion attendue est de type digitation capillaire, [6], dont il est bien connu qu'il ne peut être représenté correctement à partir du modèle de Darcy généralisé. Enfin, il est envisagé que l'arrivée de l'eau liquide dans la GDL se fasse par des points d'entrée multiples, e.g. [7], [8], [9], condition à la limite difficile à gérer dans le cadre d'une approche continue classique. Le modèle diphasique classique étant peu adapté, de nombreux auteurs ont adopté des approches réseau de pores, voir par exemple [5], [9], [10] et les références citées dans ces articles. L'approche réseau de pore est en effet particulièrement bien adaptée au cas des GDL étant donnée leur nature couche mince qui fait que toute l'épaisseur de la couche peut être représentée par le modèle réseau de pores. Elle ne souffre pas des problèmes de l'approche continue et est beaucoup moins gourmande en temps de calcul que les simulations diphasiques directes, voir par exemple [11] pour une discussion de ce point.

Dans ce contexte, l'objectif du présent travail est de tenter de clarifier les mécanismes du transfert d'eau : en phase vapeur, en phase liquide, avec ou sans changement de phase. Compte tenu des limitations de l'approche continue, l'étude sera basée sur des simulations sur réseau de pores. On ne considère toutefois ici que des simulations sur réseau de pores bidimensionnel. Cela est suffisant pour dégager les principales tendances. Une étude similaire à partir de simulations 3D est prévue pour la suite du travail.

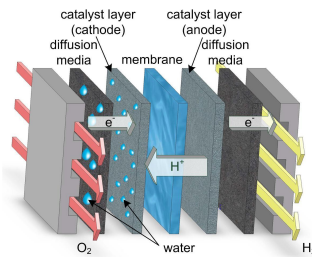


FIGURE 1 – Schéma d'une cellule de PEMFC

## 2 Réseau de pores

On considère un réseau carré simple comme illustré sur la figure 2. Les pores sont situés aux nœuds du réseau. Ils sont représentés par des carrés dont la taille est tirée aléatoirement suivant une loi de probabilité uniforme dans la gamme  $[d_{pmin}, d_{pmax}]$  avec  $d_{pmin} = 34\mu m$  et  $d_{pmax} = 46\mu m$ . Le pas du réseau, c'est-à-dire la distance entre le centre de deux pores adjacents est de  $50\mu m$ . Les pores sont reliés par des liens (canaux) dont la largeur est tirée aléatoirement suivant une loi de probabilité uniforme dans la gamme  $[d_{tmin}, d_{tmax}]$  avec  $d_{tmin} = 20\mu m$  et  $d_{tmax} = 34\mu m$ . On considère un motif élémentaire comme cela est illustré sur la figure 2. Le réseau considéré est un réseau  $6 \times 40$ , ce qui signifie qu'il est formé de 6 rangées de pores sur l'épaisseur de la GDL et de 40 rangées de pores dans le sens transversal. Ces données numériques sont représentatives des GDL, voir par exemple [5]. Comme cela est schématisé sur la figure 2, la couche active est située en  $x = 0$ . Côté plaque bipolaire, une partie de la GDL est en contact avec des parties solides, les « dents », tandis que la partie restante est en contact avec le canal où circule le gaz d'alimentation.

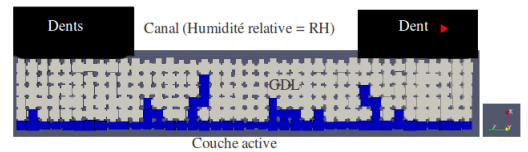


FIGURE 2 – Schéma du domaine de calcul

### 3 Transfert en phase vapeur ou en phase liquide ?

L'objectif est ici d'évaluer si le transfert d'eau à travers la GDL se fait principalement en phase liquide ou plutôt en phase gazeuse.

Pour cela on peut commencer par évaluer le débit d'eau produite en supposant pour simplifier que toute l'eau produite part vers la GDL côté cathode (en réalité une fraction de cette eau peut partir côté anode). Ce débit (en  $mol.s^{-1}$ ) s'exprime simplement en fonction de la densité de courant produite par la pile, e.g. [5],

$$Q = \frac{iA}{2F} \quad (1)$$

où  $F$  est la constante de Faraday ( $F = 96485.34C.mol^{-1}$ ),  $i$  la densité de courant et  $A$  la section du réseau ( $A = 40 \times 50\mu m \times 50\mu m$ ).

Supposons pour commencer que le transfert se fasse uniquement en phase vapeur par diffusion à travers la GDL (situation par exemple où l'évaporation se fait sur l'interface GDL / couche active). Pour simplifier on suppose que le gaz est un mélange binaire d'oxygène et de vapeur d'eau. Dans le canal règne une humidité relative  $RH$ . Cette humidité relative varie le long du canal. A l'entrée du canal le gaz injecté peut être humidifié modérément par exemple à 50%. Au fur et à mesure que l'on progresse, le gaz s'humidifie en raison du transfert d'eau et il est possible qu'il atteigne une valeur proche de 100% en humidité relative près de la sortie de la pile. Il est donc intéressant de faire varier  $RH$ . Coté couche active, on peut supposer le gaz saturé en humidité (ce qui n'est pas certain aux faibles densités de courant mais c'est surtout les densités élevées qui vont nous intéresser). Ainsi les conditions aux limites peuvent s'écrire  $x_v = x_{vsat}(T_{ca})$  à l'interface GDL / couche active où  $T_{ca}$  est la température coté couche active et  $x_{vsat}$  est la fraction molaire en vapeur d'eau à saturation,  $x_v = RHx_{vsat}(T_c)$  à l'interface GDL / canal où  $x_v$  est la fraction molaire en vapeur et  $T_c$  la température coté canal ; sur la partie dent en contact avec la GDL une condition de flux nul est imposé. Si l'on suppose  $T_{ca} \simeq T_c \simeq T \simeq 80^\circ C$ , température représentative d'une pile en fonctionnement, on peut alors exprimer le flux transféré en phase vapeur par, voir par exemple [12],

$$J = \frac{cA}{l} D_{app} (\ln x_{vsat} - \ln(RHx_{vsat})) = -\frac{cA}{l} D_{app} \ln(RH) \quad (2)$$

avec  $c = p/RT$  où  $p$  est la pression totale ( $p \simeq 1.5bar$ ) et  $R$  la constante des gaz ;  $l$  est l'épaisseur de la GDL ( $\simeq 5 \times 50\mu m = 250\mu m$ ) ;  $D_{app}$  est le coefficient de diffusion apparent de la GDL.

Ce dernier se calcule numériquement dans le cadre de l'approche réseau de pores, voir [12] par exemple, en calculant le flux transféré pour des conditions aux limites données en entrée et en sortie du réseau. Le principe est de calculer le champ  $x_v$  dans tous les pores du réseau, d'en déduire le flux transféré en sommant la contribution de chaque lien situé dans une rangée transversale et d'en déduire le coefficient  $D_{app}$  en égalant ce flux « microscopique » à l'expression 2.

Le calcul de  $D_{app}$  a été fait pour deux conditions, la condition correspondante à la figure 2 (indiquée par 1), c'est-à-dire une sortie de GDL partiellement obturée par les dents et dans le cas (indiqué par 2) où les dents ne sont pas prises en compte (on impose alors la condition de Dirichlet  $x_v = RHx_{vsat}(T)$  sur toute la face de sortie du réseau). On trouve ainsi en faisant une moyenne sur 10 réalisations du réseau  $D_{app2}/D = 0.21$  et  $D_{app1}/D = 0.11$  où  $D$  est le coefficient de diffusion moléculaire de la vapeur ( $D \simeq 2,9.10^{-5}m^2.s^{-1}$  à  $80^\circ C$ ). On voit donc ici que l'effet de constriction due à l'obturation partielle de la face de sortie de la GDL conduit à une réduction d'un facteur 2 du coefficient de diffusion apparent. On peut alors définir la densité de courant critique  $i_c$  au-delà de laquelle il n'est plus possible de transférer toute l'eau produite par diffusion en phase vapeur à travers la GDL en égalant les expressions 1 et 2,

$$i_c = -\frac{2Fc}{l} D_{app} \ln(RH) \quad (3)$$

L'évolution de  $i_c$  en fonction de  $RH$  est montrée sur la figure 3.

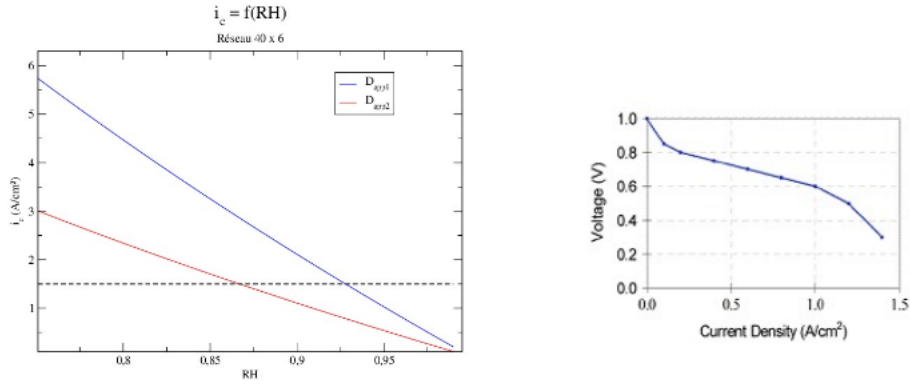


FIGURE 3 – Densité de courant critique  $i_c$  en fonction de l’humidité relative dans le canal. L’insert montre une courbe de polarisation typique de PEMFC. La ligne en pointillé correspond à une densité de courant de  $1,5 A.cm^{-2}$ , valeur représentative haute de la gamme des densités de courant dans les PEMFC.

Le résultat présenté sur la figure 3 suggère que l’eau produite peut être évacuée en phase vapeur tant que l’humidité relative dans le canal est inférieure à environ 87 %. Ce résultat suggère donc qu’il est important de distinguer différentes zones le long des canaux puisque l’envahissement en phase liquide de la GDL ne serait à considérer que dans la partie de la cellule suffisamment proche de la zone de sortie des canaux.

#### 4 Transfert par évaporation avec envahissement partiel de la GDL

Intéressons nous donc à la zone où  $RH \geq 87\%$  en supposant des densités de courant suffisamment élevées pour que toute l’eau ne puisse être transférée en phase vapeur à travers la GDL. Il est important de réaliser que cela n’implique par pour autant un transfert uniquement en phase liquide. En effet le gaz étant plus sec dans le canal que sur les ménisques se formant dans la GDL (où le gaz est saturé en humidité), on s’attend à des situations d’envahissement partiel avec évaporation à l’intérieur de la GDL. Ce type de situation peut se calculer assez simplement dans le cadre de l’approche réseau de pores. L’algorithme de calcul que nous avons développé peut se résumer comme suit :

- 1) soit  $i > i_c$ . Calculer le débit  $Q$  à transférer à l’aide de l’équation 1.
- 2) l’envahissement étant dominé par la capillarité et le milieu hydrophobe (l’eau liquide est donc le fluide non mouillant), procéder à l’envahissement d’un lien en contact avec l’interface liquide-gaz et du pore adjacent en appliquant l’algorithme classique de percolation d’invasion [13]. A l’instant initial l’interface liquide-gaz est supposée être située sur l’interface GDL / couche active.
- 3) Pour la nouvelle position de l’interface, calculer le flux molaire  $J$  transféré par diffusion en phase vapeur entre l’interface liquide-gaz et le canal. On impose donc  $x_v = RH x_{vsat}(T)$  à l’interface GDL / canal, une condition de flux nul à l’interface GDL / dent et  $x_v = x_{vsat}(T)$  sur tous les ménisques présents dans le système. La méthode de solution est similaire à celle présentée dans [12] pour le calcul du coefficient de diffusion apparent  $D_{app}$ .
- 4) Si  $J < Q$  poursuivre l’invasion en retournant en (2). Si  $J \simeq Q$ , la solution stationnaire avec envahissement partiel est atteinte. Un exemple de résultat obtenu avec cet algorithme est montré sur la figure 4.

La prise en compte de l’évaporation montre ainsi qu’il n’y a qu’envahissement partiel de la GDL, ce qui contribue à maintenir un bien meilleur accès des gaz par rapport à l’hypothèse de l’envahissement purement en phase liquide sans évaporation dans la GDL qui conduit nécessairement à surestimer le risque de noyage de la GDL.

#### 5 Aperçu sur l’influence d’un gradient de température

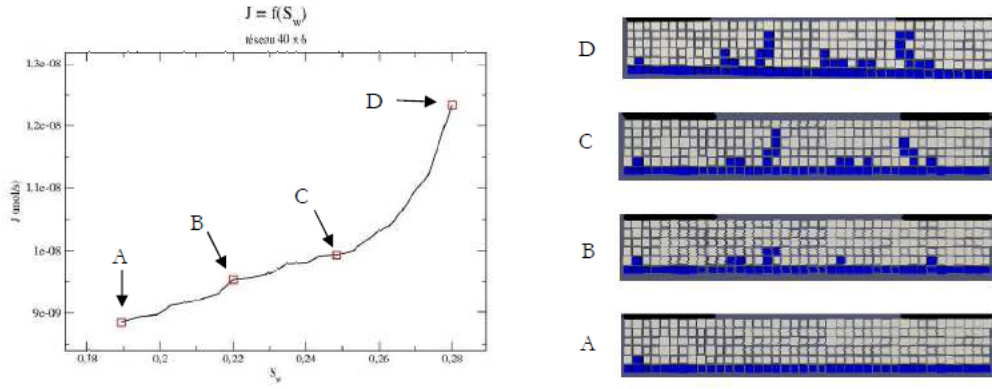


FIGURE 4 – Flux transféré pour différents degrés d’envahissement de la GDL ( $T = 80^\circ\text{C}$ ).  $S_w$  est la saturation. Les figures de droite montrent la distribution des phases dans le réseau correspondantes aux points indiqués sur la figure de gauche. L’eau liquide est montrée en bleu.

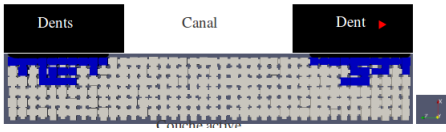


FIGURE 5 – Invasion partielle de la GDL par processus de condensation sous la dent. La phase liquide est en bleu.

Jusqu’à présent nous avons supposé que la température était uniforme à travers la GDL. Plusieurs auteurs, voir par exemple [2], ont montré qu’un écart de température de quelques  $K$  pouvait exister entre la couche active plus chaude et la plaque bipolaire. Etant donnée la faible épaisseur de la GDL ( $\simeq 300\mu\text{m}$ ) cela représente un gradient thermique tout à fait notable. Une première conséquence de cet écart de température est un transfert par diffusion à travers la GDL plus efficace pour des conditions identiques dans le canal puisque la fraction molaire d’équilibre  $x_{vsat}$  sur l’interface couche active/GDL augmente avec la tem-

pérature. L’autre aspect nouveau introduit par cet écart de température est la possibilité de condensation, étant donnée l’existence d’une zone plus froide côté canal. Le calcul du champ de fraction molaire en vapeur en présence de gradient thermique pour une configuration comme celle montrée sur la figure 2 indique en effet que la condensation de la vapeur est possible sous les dents. En d’autres termes on s’attend dans ces conditions à un envahissement partiel en phase liquide de la GDL à partir de la croissance des îlots de condensation se formant au contact GDL /dents. Une façon simple d’illustrer cette situation est de simuler un envahissement de la GDL à partir de l’interface GDL /dent en appliquant l’algorithme de percolation d’invasion. Un exemple d’une telle simulation est montré sur la figure 5.

Naturellement il ne s’agit que d’une illustration qualitative. Elle suggère néanmoins qu’une telle invasion, si elle reste modérée, devrait relativement peu gêner l’accès des gaz à la couche active, nettement moins pour un même degré de saturation que l’envahissement liquide depuis la couche active.

Les travaux en cours consistent à développer un algorithme d’invasion depuis les dessous des dents selon l’algorithme de percolation en ayant comme critère d’arrêt l’équilibre pour chaque îlot liquide entre le flux de condensation alimentant l’îlot et le flux d’évaporation aux bornes de l’îlot dirigé en moyenne vers le canal.

## 6 Conclusion

Les résultats présentés dans cet article suggèrent qu’il est important de différencier différentes zones le long des canaux d’alimentation en oxygène. Suivant la distance à la sortie des canaux, on aurait ainsi (pour des densités de courant suffisamment élevées) successivement une zone où la GDL est sèche, une zone avec envahissement partiel en phase liquide de la GDL et évaporation au sein de la GDL, une zone près de la sortie où l’eau liquide peut percer dans les canaux (sous forme de gouttelettes), soit depuis la couche active ou plus probablement en conséquence du processus de condensation (lorsque un écart de température notable existe entre la plaque bipolaire et la couche active).

Naturellement, ces éléments doivent être confortés. Pour notre part, la prochaine étape est le développement de simulations tridimensionnelles et la mise au point d’un algorithme permettant de simuler les

situations de condensation-évaporation.

D'un point de vue plus général, une GDL est un exemple de milieu poreux mince. Les modélisations de type réseau de pores sont particulièrement bien adaptées à l'étude de ce type de milieu où la séparation d'échelle n'est pas bonne dans le sens de l'épaisseur. Elles représentent un bon compromis. Pour la situation étudiée, cette approche permet d'obtenir des résultats physiquement beaucoup plus corrects que ce que l'on peut espérer d'une approche continue tout en étant beaucoup moins gourmande en temps de calcul que les simulations directes, ce qui permet des études statistiques pour des temps de calcul raisonnables, voir par exemple [8],[9].

## Remerciements

Cette étude a été réalisée dans le cadre du projet « IMPALA » (Improve PEMFC with advanced water management and gas diffusion layers for automotive applications) FCH-JU/JTI financé par le 7ème PCRD.

## Références

- [1] Barbir F., PEM Fuel Cells : theory and practice, *Elsevier Academic Press*, 2005.
- [2] Thomas A., Maranzana G., Didierjean S., Dillet J., Lottin O., Mesure de la température des électrodes, des flux de chaleur et d'eau dans une pile à combustible à membrane : conclusion sur les mécanismes de transfert, *Congrès Français de Thermique*, Gérardmer, 28-31 Mai 2013.
- [3] Pasaogullari U., Wang C.Y., Liquid water transport in gas diffusion layer of polymer electrolyte fuel cell, *J. of Electrochemical Society*, **151** A399-A406, 2004.
- [4] Nam J.H., Kaviany M., Effective diffusivity and water-saturation distribution in single- and two layer PEMFC diffusion medium, *Int. J. of Heat and Mass Transfer*, **46** 4595-4611, 2003.
- [5] Rebai M., Prat M., Scale effect and two-phase flow in a thin hydrophobic porous layer. Application to water transport in gas diffusion layers of PEM fuel cells, *J. of Power Sources*, **192** 534-543, 2009.
- [6] Lenormand R., Touboul E., Zarcone C., Numerical models and experiments on immiscible displacements in porous media, *J. Fluid Mech.*, **189** 165-187, 1988.
- [7] Ceballos L., Prat M., Invasion percolation with multiple inlet injections and the water management problem in Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *J. of Power Sources*, **195** 825-828, 2010.
- [8] Ceballos L., Prat M., Duru P., Slow invasion of a nonwetting fluid from multiple inlet sources in a thin porous layer, *J. of Power Sources*, **195** 825-828, 2011.
- [9] Ceballos L., Prat M., Slow invasion of a fluid from multiple inlet sources in a thin porous layer : influence of trapping and wettability, *Phys. Rev. E.*, in press, 2013.
- [10] Chapuis O., Prat M., Quintard M., Chane-Kane E., Guillot O., Mayer N., Two-phase flow and evaporation in model fibrous media. Application to the gas diffusion layer of PEM fuel cells, *J. of Power Sources*, **178** 256-268, 2008.
- [11] Joekar-Niasar V., Hassanizadeh S.M., Dahle H.K., Non-equilibrium effects in capillarity and interfacial area in Two-Phase flow : Dynamic Pore-Network Modelling, *J. Fluid. Mech*, **655** 38-71, 2010.
- [12] Gostick J.T., Ioannidis M.A., Fowler M.W., Pritzker M.D., Pore Network modelling of fibrous gas diffusion layers for polymer electrolyte membrane fuel cells, *J. Power Sources*, **173** 277-290, 2007.
- [13] Wilkinson D., Willemsen J.F., Invasion percolation : a new form of percolation theory, *J.Phys.A-Math.Gen.*, **16** 3365-3376, 1983.